

特開平11-54443

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H01L 21/205

H01L 21/205

C30B 29/04

C30B 29/04

T

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-225719

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 8 月 7 日

(71) 出願人 000191238

新日本無線株式会社

東京都中央区日本橋横山町 3 番10号

(72) 発明者 高村 文雄

埼玉県上福岡市福岡二丁目 1 番 1 号 新日

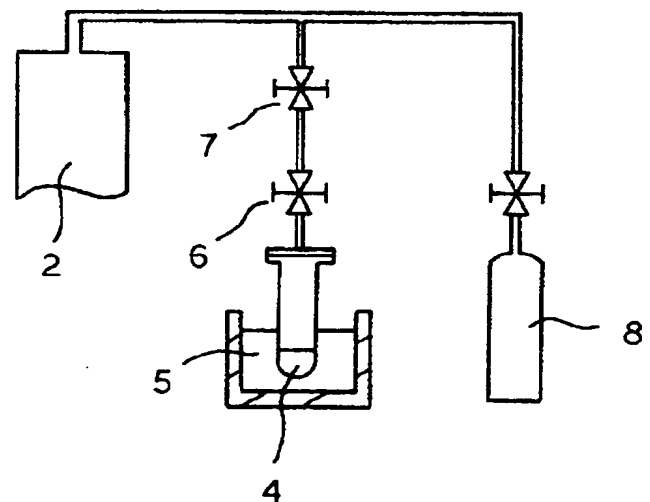
本無線株式会社川越製作所内

(54) 【発明の名称】 N型ダイヤモンド半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムを不純物として導入し、簡便にN型ダイヤモンド半導体を形成することができる製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウム化合物溶液の蒸気を含む反応ガスを反応室内に導入し、マイクロ波を印加してプラズマ化したり、あるいは加熱することで、反応ガスを分解し、基板上にリチウムが添加されたダイヤモンド膜を析出させる。具体的には、酢酸リチウムエタノール溶液、あるいは酢酸リチウム水溶液の蒸気を含む反応ガスによって、N型ダイヤモンド半導体膜を得ることができた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素および不純物を含む反応ガスを反応室内に導入し、該反応ガスを分解して、基板上にダイヤモンド半導体を析出させる際、リチウム化合物溶液の蒸気を含む反応ガスを前記反応室内に導入し、前記基板上にリチウムが添加されたダイヤモンド半導体を析出させることを特徴とするN型ダイヤモンド半導体の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載のN型ダイヤモンド半導体の製造方法において、前記リチウム化合物溶液は、酢酸リチウムのエタノール溶液、あるいは水溶液であることを特徴とするN型ダイヤモンド半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料等に用いられるダイヤモンドの製造方法に関し、特に、N型ダイヤモンド半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンド半導体は、(1)シリコンなどの半導体よりバンドギャップが極めて大きい(5.4 eV程度)、(2)正孔の移動度が大きい、(3)電子の移動度がシリコンとほぼ同じである、(3)比誘電率が小さい、(4)熱伝導率が大きい等の利点を有している。

【0003】このようなダイヤモンド半導体の製造方法として、プラズマCVD法が最も広く利用されている。図1にこの種のマイクロ波プラズマCVD装置を示す。図において、1はその表面にダイヤモンドが析出する基板、2は反応室、3はマイクロ波を反応室2に結合させるマイクロ波供給手段を示す。

【0004】メタン等の炭化水素からなる炭素を含む原料とリン、窒素等の不純物を含む反応ガスをそれぞれ、原料ガス供給手段および不純物供給手段から反応室2内に供給する。図示しない排気手段によって、反応室2内を所定の圧力に調節した後、マイクロ波発生装置(図示せず)から導波管によって反応室にマイクロ波を導くマイクロ波供給手段3によってマイクロ波を反応室2に結合させる。その結果、反応室2内の原料および不純物を含む反応ガスは、プラズマ化し、分解され、基板2上に不純物が添加されたダイヤモンド半導体が析出する。

【0005】一般に、このようなマイクロ波プラズマCVD法では、不純物源としてジボラを使用し、ボロンを添加したP型ダイヤモンドが形成される。一方、N型ダイヤモンドを形成する場合は、ホスフィンが不純物源として使用されていた。このホスフィンは、非常に毒性が強く、作業に危険が伴うという問題点があった。しかも、ホスフィンを不純物源としたN型ダイヤモンドは、ダイヤモンド格子内に十分にリンを取り込めず、電子放出素子を形成した場合、電界放出特性が劣るという問題点があった。

【0006】また、N型ダイヤモンド半導体を得る方法として、通常のマイクロ波プラズマCVD法で形成したP型ダイヤモンド膜に、リチウムをイオン注入する方法が提案されている。リチウムが添加されたN型ダイヤモンドは、電界放出特性が優れているが、イオン注入法では、添加される不純物イオンが、表面近傍に限定され、結晶欠陥が発生する等の問題点があった。

【0007】リチウムをダイヤモンド中に導入する別の方法として、上記同様通常のマイクロ波プラズマCVD法で形成したP型ダイヤモンド膜とリチウムを石英管中に封じ込め、数百度に加熱する方法も提案されている。加熱されたリチウムは、気化し、ダイヤモンド膜内に拡散ドーピングされる。しかし、この方法は、化学的に活性なリチウムを加熱するため、作業に危険が伴うという問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、通常のマイクロ波プラズマCVD法では、特性の優れたN型ダイヤモンド半導体を形成することができなかった。また、従来リンを添加してN型ダイヤモンド半導体を形成する際には、毒性の強い不純物源を使用しなければならないという問題点があった。更に、イオン注入法によりリチウムをダイヤモンド中に添加する方法では、表面近傍にしかリチウムを注入することができず、しかも結晶欠陥が発生してしまうという問題点があった。また別の方法では、作業に危険が伴うという問題点があった。本発明は上記問題点を解消し、リチウムを不純物として添加し、簡便に、しかも特性の優れたN型ダイヤモンド半導体を形成することができる製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のN型ダイヤモンド半導体の製造方法は、炭素および不純物を含む反応ガスを反応室内に導入し、該反応ガスを分解して、基板上にダイヤモンド半導体を析出させる際、リチウム化合物溶液の蒸気を含む反応ガスを前記反応室内に導入し、前記基板上にリチウムが添加されたダイヤモンド半導体を析出させることを特徴とするものである。

【0010】特に、前記リチウム化合物溶液は、酢酸リチウムのエタノール溶液、あるいは水溶液とすることで、簡便にN型ダイヤモンド半導体を形成することが可能となる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の第1の実施の形態について説明する。図1に示すマイクロ波プラズマCVD装置を使用し、図2に示す反応ガス供給手段によって反応室2内に反応ガスを供給する。図2において、2は反応室、4は酢酸リチウムエタノール溶液、5は恒温槽、6はガス流量調整バルブ、7はストップバルブ、8

は水素等のキャリアガス供給手段である。

【0012】まず、酢酸リチウムエタノール溶液4は、室温においてエタノールに酢酸リチウムを過剰に添加し、十分飽和状態に達した後、上澄みを容器にいれ、飽和状態の酢酸リチウムエタノール溶液4とする。酢酸リチウムエタノール溶液4を恒温槽5によって、一定温度に保つ。一例として、室温より2℃程度低く設定しておく。

【0013】一方、図1に示す反応室2内は、図示していない排気手段によって、一旦排気しておき、その後、ストップバルブ7を開放し、次いでガス流量調整バルブ6を調節することによって、酢酸リチウムエタノール溶液4の蒸気を反応室2内に、所定の流量で導入する。同時に、水素ガスをキャリアガス供給手段8から反応室2内に所定の流量で導入する。酢酸リチウムエタノール溶液4の蒸気と水素ガスは、反応室2に達するまでの間に、十分に混合され、反応ガスとして反応室2に供給される。

【0014】反応室2内では、ダイヤモンドを析出させる基板1が所定の温度に加熱されている。均一にダイヤモンドを析出させるため、基板を回転させることもできる。排気手段を調節し、反応室2内が所定の圧力になったところで、マイクロ波供給手段3から、マイクロ波を反応室2に結合させる。

【0015】マイクロ波が供給されることにより、反応室2内の反応ガスは励起、あるいはイオン化され、基板2上にリチウムを不純物として含むダイヤモンド膜が析出する。一例として、水素99.0%、酢酸リチウム溶液1.0%の混合ガスを反応ガスとし、マイクロ波出力500W、基板温度900℃とすると、不純物濃度が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ のダイヤモンド半導体が析出する。

【0016】析出したダイヤモンド膜を熱起電力法により、PN判定したところ、N型半導体であることが確認された。更に、上記方法で形成したダイヤモンド膜の電界放出特性(Liドーピング)を図3に示す。比較のため、リンを不純物としたダイヤモンド膜の電界放出特性(Pドーピング)を示す。図に示すように、本発明のダイヤモンド膜は、非常に低い電界強度で、電界放出が発生し、得られる電流密度も大きいことがわかる。

【0017】以上、マイクロ波供給手段3によってマイクロ波を反応室2内に結合させ、反応ガスの分解を行うマイクロ波プラズマCVD法について説明を行ったが、本発明は、これに限定されることなく、熱フィラメントを使用し、反応ガスを熱分解してダイヤモンドを析出させる方法であっても、同様に優れた特性のダイヤモンド膜を得ることができる。

【0018】また、上記実施の形態では酢酸リチウムエタノール溶液4を飽和溶液としたが、必ずしもその必要はなく、不純物の添加量によって調整すればよい。即

ち、不純物の添加量は、反応ガス内に含まれるリチウムのモル%によって決まるから、不純物濃度を高くする場合には、酢酸リチウムエタノール溶液に溶解する酢酸リチウムの量を多くしたり、キャリアガスに対して、相対的に酢酸リチウムエタノール溶液の蒸気の量が多くなるように調整する。逆に不純物濃度を高くする必要が無い場合には、酢酸リチウムエタノール溶液に溶解する酢酸リチウムの量を少なくしたり、キャリアガスに対して、相対的に酢酸リチウムエタノール溶液の蒸気の量を少なく調整すれば良い。

【0019】上記実施例では、エタノールがダイヤモンドを形成する炭素源となっている。そのため、別の原料ガス供給手段を設ける必要が無く、簡便な方法と言える。

【0020】尚、リチウム化合物として酢酸リチウムを使用し、その有機溶媒あるいは炭素源としてメタノールを使用した場合を例に取り、説明を行ったが、これらに限定されることなく様々変更することが可能である。例えば、四メチル四リチウムLi₄(CH₃)₄を溶解可能な、他の有機溶媒に溶解しても良い。

【0021】次に本発明の第2の実施の形態について説明する。上記第1の実施の形態では、エタノールが酢酸リチウムの溶媒であると同時に、炭素の供給源となっていた。しかし、酢酸リチウムの溶媒が炭素を含まない場合には、炭素の供給手段を付加することで、本発明の実現が可能となる。

【0022】図4に本発明の第2の実施の形態を示す。図4において、2は反応室、5は恒温槽、6はガス流量調整バルブ、7はストップバルブ、8はキャリアガス供給手段、9は酢酸リチウム水溶液、10はエタノール等炭素源となる有機溶液である。

【0023】まず、酢酸リチウム水溶液9は、室温において水に酢酸リチウムを過剰に添加し、十分飽和状態に達した後、上澄みを容器にいれ、飽和状態の酢酸リチウム水溶液9とする。この酢酸リチウム水溶液9および有機溶液10をそれぞれ恒温槽5によって一定温度に保つ。一例として、恒温槽5の液温を室温より2℃程度低く設定する。

【0024】一方、反応室2内は、一旦排気しておき、その後、ストップバルブ7を開放し、次いでガス流量調整バルブ6により、酢酸リチウム水溶液9および有機溶液10の蒸気を反応室2内の所定の流量で導入する。同時に、水素ガスをキャリアガス供給手段8から反応室2内に所定の流量で導入する。酢酸リチウム水溶液9および有機溶液10の蒸気とキャリアガスは、反応室2に達するまでに、十分、混合される。

【0025】反応ガスが導入される反応室2内では、ダイヤモンドを析出させる基板1が所定の温度に加熱されている。均一にダイヤモンドを析出させるため、基板を回転させることもできる。排気手段を調節し、反応室2

内が所定の圧力になったところで、マイクロ波供給手段 3 から、マイクロ波を反応室 2 に結合させる。

【0026】マイクロ波が供給されることにより、反応室 2 内の反応ガスは励起、あるいはイオン化され、基板 2 上にリチウムを不純物として含むダイヤモンド膜が析出する。一例として、水素 98.0%、酢酸リチウム水溶液 0.5%、有機溶液 1.5% の混合ガスを反応ガスとし、マイクロ波出力 500W、基板温度 900℃ とすると、不純物濃度が $1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^3$ のダイヤモンド半導体が析出する。

【0027】析出したダイヤモンド膜を熱起電力法により、PN 判定したところ、N 型半導体であることが確認された。更に、上記方法で形成したダイヤモンド膜の電界放出特性を、リンを不純物としたダイヤモンド膜の電界放出特性と比較した結果、第 1 の実施の形態同様、本発明のダイヤモンド膜は、非常に低い電界強度で電界放出が発生し、その電流密度も大きいことが確認された。

【0028】尚、上記実施の形態においても、マイクロ波供給手段 3 によってマイクロ波を反応室 2 内に結合させ、反応ガスの分解を行うマイクロ波プラズマ CVD 法

について説明を行ったが、本発明は、これに限定されることなく、熱フィラメントを使用し、反応ガスを熱分解してダイヤモンドに析出させる方法であってもよい。

【0029】また、第 2 の実施の形態において、リチウム化合物として酢酸リチウムを、その溶媒として水を、炭素源としてメタノールを使用した場合を例に取り、説明を行ったが、これら限定されることはない。例えば、メタノールの代わりに、炭素源としてアセトン、エタノール等様々変更することが可能であるし、酢酸リチウムの代わりに、水に溶解可能な、他のリチウム化合物を選

択することも可能である。また、炭素源として常温で液体の物質に限定されることはなく、通常のマイクロ波プラズマ CVD 法に使用されるメタン等の炭化水素や一酸化炭素等を使用することも可能である。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、室温で活性な N 型ダイヤモンド半導体を形成することが可能となった。本発明の方法は、リチウムを比較的安定な化合物として取り扱うことができ、しかも、その溶液を室温程度の温度で、取り扱うことができ、非常に安全な方法である。

【0031】本発明により形成した N 型ダイヤモンド半導体を電子放出素子の電子放出層として使用した場合、高い電界放出特性を有する素子を形成することができる。また、トランジスタの能動層として使用した場合、高温動作トランジスタや耐放射線トランジスタを形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】マイクロ波プラズマ CVD 装置を説明する図である。

【図 2】本発明の第 1 の実施の形態を説明する図である。

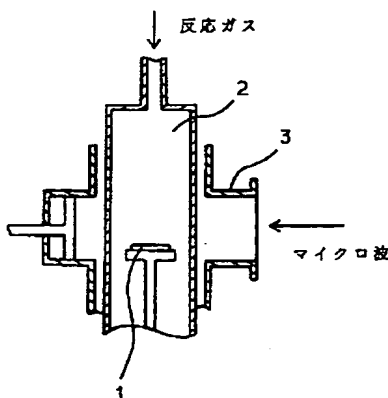
【図 3】本発明の N 型ダイヤモンドの電界放射特性を示す図である。

【図 4】本発明の第 2 の実施の形態を説明する図である。

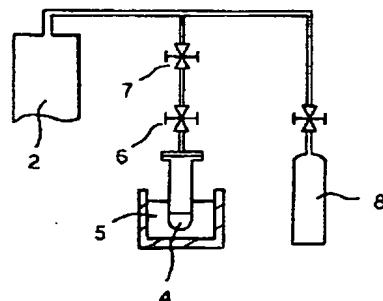
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 反応室
- 3 マイクロ波供給手段
- 4 酢酸リチウムエタノール溶液
- 5 恒温槽
- 6 ガス流量調整バルブ
- 7 ストップバルブ
- 8 キャリアガス供給手段
- 9 酢酸リチウム水溶液
- 10 有機溶液

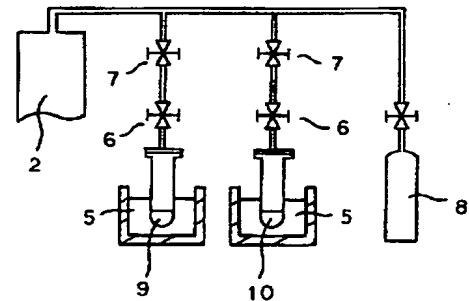
【図 1】



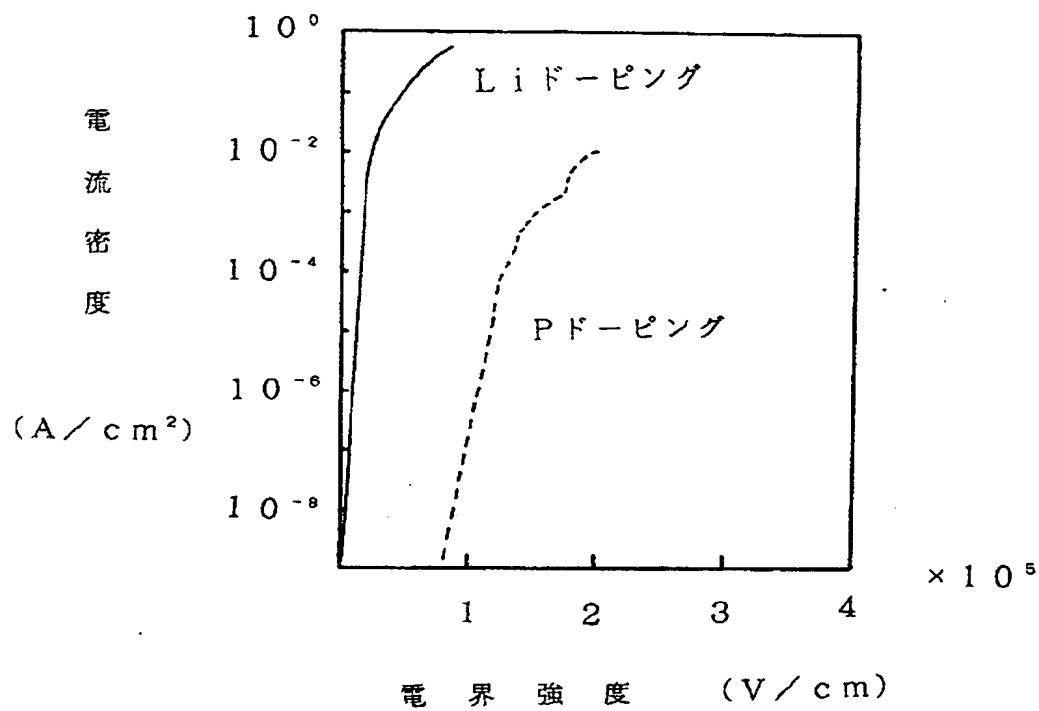
【図 2】



【図 4】



【図3】





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11054443 A**(43) Date of publication of application: **26.02.99**

(51) Int. Cl.

H01L 21/205
C30B 29/04
(21) Application number: **09225719**(71) Applicant: **NEW JAPAN RADIO CO LTD**(22) Date of filing: **07.08.97**(72) Inventor: **TAKAMURA FUMIO****(54) MANUFACTURE OF N-TYPE DIAMOND SEMICONDUCTOR**

a diamond film containing lithium as impurity material on a substrate.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an N-type diamond semiconductor of good characteristics by, when a diamond semiconductor is deposited on a substrate, introducing a reactive gas containing lithium compound vapor into a reactive chamber, for deposition of a lithium-added diamond semiconductor on the substrate.

SOLUTION: After once a reactive chamber 2 is evacuated, a stop valve 7 is opened, and a gas flow-rate adjusting valve 6 is adjusted, so that the vapor of lithium ethanol acetate solution 4 is introduced into the reactive chamber 2 by a specified flow rate. Likewise, when a hydrogen gas is introduced into the reactive chamber 2 through a carrier gas supply means 8, the vapor of lithium ethanol acetate solution 4 and the hydrogen gas are fully mixed before reaching the reactive chamber 2, eventually supplied to the reactive chamber 2 as a reactive gas. When the inside of the reactive chamber 2 becomes a specified pressure, a micro wave is supplied from a micro wave supply means. And as a result, the reactive gas is excited to deposit

